

«Утверждаю»

Заместитель директора Федерального  
бюджетного учреждения науки Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Российской академии наук,

к.т.н.

Банных И.О.

«09» сентября 2021 г.

## ОТЗЫВ

### ведущей организации

на диссертационную работу Кадирова Пулата Омановича

«Влияние состава и режимов термомеханической обработки на структуру и коррозионно-электрохимическое поведение биорезорбируемых сплавов с памятью формы на основе системы Fe-Mn», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»**

### Актуальность темы диссертационной работы

Применение биodeградируемых металлических имплантатов в травматологии и ортопедии является актуальным направлением в биомедицинском материаловедении. В некоторых случаях после полного восстановления поврежденной костной ткани имплантируемые материалы необходимо удалять из организма человека. Повторное хирургическое вмешательство является болезненным и дорогостоящим процессом. Необходимость в появлении биodeградируемых материалов обусловлена тем, что традиционные медицинские сплавы (титан и сплавы на его основе, кобальтовые сплавы, нержавеющие стали, сплавы благородных металлов) не проявляют способность к биodeградации, и более того, в процессе долгосрочной эксплуатации проявляют некоторые недостатки, а именно аллергические реакции, ограничение роста костной ткани, расшатывание и оседаемость имплантатов.

Наряду с биodeградацией биорезорбируемые имплантаты должны сочетать высокую биосовместимость и соответствующие физико-механические свойства. Данный комплекс свойств может быть достигнут на перспективных сплавах системы Fe-Mn,

которые при определенном соотношении химических элементов проявляют эффект памяти формы за счет обратимого мартенситного превращения.

Термомеханическая обработка (ТМО) – известный способ управления структурой, и соответственно, функциональными свойствами исследуемого сплава. В диссертационной работе Кадилова П.О. были использованы различные виды ТМО сплавов Fe-(23-30)Mn-5Si, включая горячую прокатку при 600 (ГП<sub>600</sub>) и 800 (ГП<sub>800</sub>) °С, а также холодную прокатку с последеформационным отжигом при 500 (ХП<sub>500</sub>) и 600 (ХП<sub>600</sub>) °С с целью повышения функциональных свойств. Поэтому актуальность диссертационной работы Кадилова П.О., посвященной изучению влияния состава и режимов ТМО на функциональные свойства сплавов Fe-(23-30)Mn-5Si, следует считать актуальной.

Основные результаты работы представлены и изложены в 12 печатных работах, 3 из которых входят в международные базы данных «Scopus» и «Web of Science», 4 в перечень ВАК, включая 1 патент.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Выявлены закономерности влияния ТМО на структуру, фазовый состав, механические свойства и усталостную долговечность сплавов Fe-Mn-Si.
2. Установлено, что сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП<sub>800</sub> обладает динамически рекристаллизованной структурой, при которой достигается наименьшая температура начала прямого мартенситного превращения (38 °С) и наиболее высокая усталостная долговечность.
3. Экспериментально установлено, что деформация в ходе механоциклирования при деформации 0,5% сплава Fe-30Mn-5Si, после ТМО по режиму ГП<sub>800</sub>, осуществляется за счет образования стабильного  $\epsilon$ -мартенсита в ходе превращения  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , который не исчезает при снятии нагрузки, следовательно, в процессе механоциклирования наблюдается значительное уменьшение объемной доли  $\gamma$ -аустенита и увеличение объемной доли  $\epsilon$ -мартенсита.
4. Установлена закономерность изменения модуля Юнга сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП<sub>800</sub> при приближении к температуре начала прямого мартенситного превращения. Показано, что при приближении к температуре начала прямого мартенситного превращения наблюдается эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, что проявляется в уменьшении модуля Юнга.
5. Обоснованы причины незначительного уменьшения скорости коррозии сплавов после ТМО по всем используемым режимам по сравнению с их исходным

состоянием и более высокой скорости растворения сплава Fe-30Mn-5Si по сравнению со сплавами Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.

6. Изучена кинетика коррозионно-усталостного разрушения сплавов в растворе Хэнкса до и после различных режимов ТМО и предложен механизм развития коррозионно-усталостных трещин, основанный на представлении о пластифицирующем действии хемомеханического эффекта, определена роль необратимого мартенситного превращения в ограничении их распространения.

**Практическая значимость работы** заключается в определении точного состава (Fe-30Mn-5Si) и режимов термической и термомеханической обработки (гомогенизационный отжиг при 900 °С в течение 60 минут с последующей горячей прокаткой при 800 °С, истинная степень деформации  $\epsilon=0.3$ ), при которых наблюдаются минимальная температура начала прямого мартенситного превращения (38 °С), высокий уровень механических свойств и усталостной долговечности, а также приемлемая скорость биодеградации.

Разработанные режимы ТМО диссертационной работы Кадирова П.О. были успешно апробированы и использованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» при изготовлении заготовок сплавов системы Fe-Mn-Si для медицинских имплантатов.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена большим объемом данных, полученных при помощи использования современного научно-исследовательского оборудования, а также отсутствием противоречий полученных результатов с современным представлением и имеющимися литературными данными.

Диссертант П.О. Кадиров успешно представил результаты диссертационной работы в нашей организации и дал исчерпывающие ответы на все заданные вопросы.

#### **Структура и основное содержание работы**

Настоящая диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста. В работу входят: введение, 5 глав, выводы. Работа содержит 59 рисунков, 16 таблиц и библиографический список, который состоит из 164 источников.

**В введении** представлены актуальность, цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация и методология настоящего исследования.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором автор в полной мере раскрыл актуальность использования биодеградируемых металлических материалов в качестве костных имплантатов в травматологии и ортопедии. Были рассмотрены основные биодеградируемые имплантаты и критерии, предъявляемые к ним.

На основании наилучшего сочетания биомеханической совместимости, механических свойств и приемлемой скорости биодеградации были выбраны перспективные сплавы с памятью формы Fe-Mn-Si.

Установлено, что оптимальный режим гомогенизационного отжига, при котором наблюдается равномерное распределение химических элементов по всему объему слитка, а также стабилизация мартенситной структуры является изотермический отжиг при 900 °С в течение 60 минут.

Было исследовано влияния содержания марганца на модуль Юнга, механические свойства и скорость биодеградации сплавов Fe-Mn-Si. Установлено, что наилучшими функциональными свойствами обладает сплав Fe-30Mn-5Si, по сравнению со сплавами Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5S (все масс. %). Обоснована необходимость проведения ТМО, с целью улучшения механических свойств и повышения биомеханической совместимости, за счет понижения температуры начала прямого превращения в область температур человеческого тела, при которой наблюдается эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки.

**Во второй главе** описаны выбранные режимы ТМО, включающие гомогенизационный отжиг при 900 °С с последующей горячей прокаткой ( $\epsilon=0.3$ ) при 600 и 800 °С, а также гомогенизационный отжиг с последующей холодной прокаткой ( $\epsilon=0.3$ ) с последедеформационным отжигом при 500 и 600 °С.

Описаны методики исследования микроструктуры, фазового анализа, характеристических температуры мартенситного превращения, механических, функциональных усталостных и коррозионно-электрохимических испытаний.

**В третьей главе** изучено влияние ТМО на структуру, фазовый состав и характеристические температуры мартенситного превращения сплавов Fe-Mn-Si. Установлено, что только ТМО по режиму, включающему горячую прокатку при 800 °С (ГП<sub>800</sub>) сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si приводит к измельчению размера зерна до 100 мкм, вследствие протекания процесса динамической рекристаллизации.

Показано, что сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимов содержит меньшую объемную долю фазы  $\epsilon$ -мартенсит по сравнению с контрольной обработкой (гомогенизационный отжиг при 900 °С с последующей закалкой в воде).

Установлено, что наименьшей температурой начала прямого мартенситного превращения (38 °С) обладает сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП<sub>800</sub>.

**В четвертой главе** описаны статические механические испытания, а также функциональные усталостные испытания сплава Fe-30Mn-5Si.

Установлено, что ТМО во всех случаях приводит к увеличению предела текучести и предела прочности, что связано со структурным и субструктурным упрочнением. Показано, что после ТМО сплав Fe-30Mn-5Si сохраняет низкое значение модуля Юнга по сравнению с контрольной обработкой.

Экспериментально установлено, что наибольшей усталостной долговечностью обладает сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП<sub>800</sub>, что обусловлено более высоким условным пределом текучести в связи с наименьшим размером зерна. Общее количество циклов составляет 20300.

**В пятой главе** описаны коррозионно-электрохимические испытания сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si. Описано влияние состава и режимов ТМО на значение стационарных потенциалов и поляризационные характеристики в биологическом растворе Хэнкса. Установлено, что увеличение содержания марганца приводит к увеличению электрохимической активности сплава, что выражается в более отрицательном стационарном потенциале, и соответственно, более высокой скорости биодеградации.

Исследовано влияние ТМО на электрохимическое поведение сплава Fe-30Mn-5Si. Установлено, что ТМО приводит к небольшому увеличению стационарного потенциала и уменьшению скорости биодеградации по сравнению с контрольной обработкой, что связано с изменением фазового состава.

Диссертационная работа заканчивается выводами и списком использованных источников.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.**

Разработанные в настоящей диссертационной работе состав и режимы ТМО сплава Fe-Mn-Si могут быть использованы в производстве биодеградируемых имплантатов в качестве различных фиксирующих устройств в травматологии и ортопедии.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

1. Не обоснован выбор точного состава и режимов ТМО исследуемых сплавов, а именно температура горячей прокати и последеформационного отжига после холодной прокатки, а также степень деформации ( $\epsilon=0.3$ ).
2. Не объяснено отсутствие проведения механических и функциональных усталостных испытаний на сплавах Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.

3. Не объяснен выбор значений деформации при функциональных усталостных испытаниях на воздухе по схеме деформация-разгрузка до разрушения – 0,5 %, а также функциональных усталостных испытаниях в растворе Хэнкса – 1 %.
4. В таблице 10 и на рисунке 36 не установлена погрешность количества циклов до разрушения при функциональных усталостных испытаниях сплава Fe-30Mn-5Si.
5. В диссертационной работе имеются грамматические и пунктуационные ошибки.

Данные замечания не снижают высокий уровень диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Кадилова П.О. является законченной научной работой. В рамках исследования были получены новые результаты, которые имеют как научный, так и значительный практический интерес. Работа соответствует специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии». Результаты исследования, выносимые на защиту, были представлены и описаны в 4 печатных работах, из них 3 входящие в международные базы данных Web of Science, Scopus и ВАК, а также имеется 1 патент. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа Кадилова П.О. соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кадилов Пулат Оманович заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Настоящий отзыв обсужден и утвержден на совместном заседании лаборатории металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН и лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН «08» сентября 2021 года. Протокол заседания № 46.

Зам. зав. лабораторией металловедения  
цветных и легких металлов,  
д.т.н., профессор

Л.Л. Рохлин

Докторская диссертация защищена по специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов».

Зав. лабораторией пластической  
деформацией металлических материалов,  
д.т.н.



В.С. Юсупов

Докторская диссертация защищена по специальности 05.16.05 «Обработка металлов давлением».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49 / тел.: +7 (499) 135-20-60

[rokhlin@imet.ac.ru](mailto:rokhlin@imet.ac.ru) - Рохлин Лазарь Леонович (+7 (499) 1358660)

[vsyusupov@mail.ru](mailto:vsyusupov@mail.ru) – Юсупов Владимир Сабитович (+7 (499) 1358651)

[ibannykh@imet.ac.ru](mailto:ibannykh@imet.ac.ru) – Банных Игорь Олегович (+7 (499) 1357792)